

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-261140

(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.Cl.

H05K 3/46

(21)Application number : 11-058792

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1999

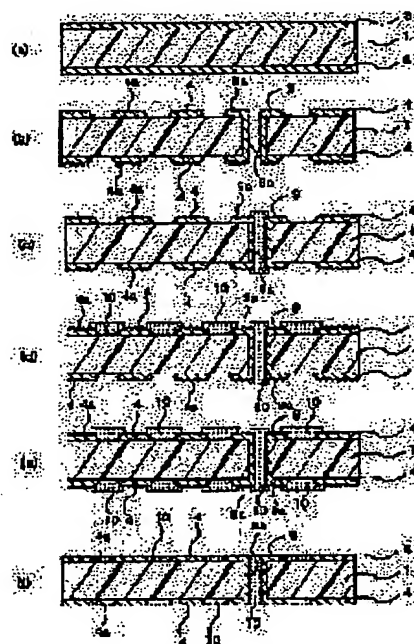
(72)Inventor : YAMADA KAZUHIITO  
KAWAMURA YOICHIRO  
TANAKA HIRONORI  
ISHITANI YOSHIFUMI

## (54) MANUFACTURE OF PRINTED CIRCUIT BOARD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing a printed circuit board that assures excellent connection and reliability by forming a smooth substrate having through holes and conductive circuits and thereby forming thereon interlayer insulation layers and upper layer conductive circuits.

**SOLUTION:** In a method of manufacturing a printed circuit board, a mask having an aperture at the area where a conductive circuit non-forming and conductor circuit external edge are overlapped is placed on the insulated substrate, where the through holes 9 and conductive circuits are formed, the through holes 9 are filled with resin filling material 10, and this mask is coated with the resin filling material 10. As a result, a layer of resin filling material 10 is formed at the external edge area of the conductor non-forming area and conductor circuit.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-261140

(P2000-261140A)

(43) 公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 K 3/46

識別記号

F I

H 0 5 K 3/46

テマコード\* (参考)

B 5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-58792

(22) 出願日 平成11年3月5日 (1999.3.5)

(71) 出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72) 発明者 山田 和仁

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

(72) 発明者 川村 洋一郎

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

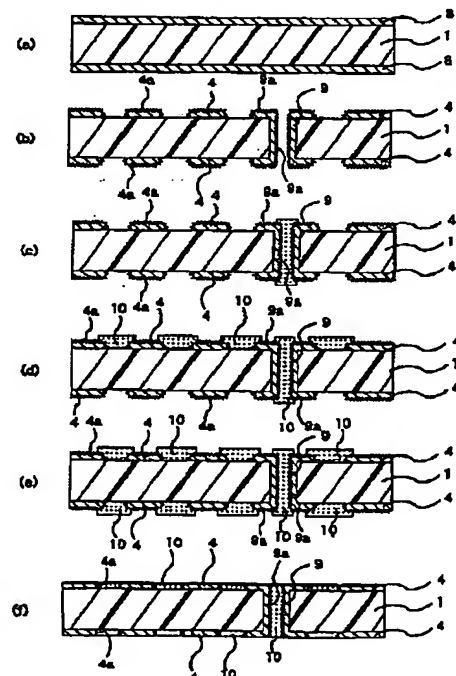
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スルーホールおよび導体回路を有する平滑な基板を形成することができ、その結果、その上に層間樹脂絶縁層や上層導体回路を形成することにより、接続性及び信頼性に優れたプリント配線板とすることができるプリント配線板の製造方法を提供すること。

【解決手段】 スルーホールおよび導体回路が形成され、前記スルーホールに樹脂充填材が充填された絶縁性基板上に、導体回路非形成部および導体回路外縁部と重なる部分に開口が設けられたマスクを載置し、樹脂充填材を塗布することにより、導体回路非形成部および導体回路の外縁部に樹脂充填材の層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルーホールおよび導体回路が形成され、前記スルーホールに樹脂充填材が充填された絶縁性基板上に、導体回路非形成部および導体回路外縁部と重なる部分に開口が設けられたマスクを載置し、樹脂充填材を塗布することにより、導体回路非形成部および導体回路の外縁部に樹脂充填材の層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項2】 スルーホールおよび導体回路が形成され、前記スルーホールに樹脂充填材が充填された絶縁性基板上に、導体回路非形成部と重なる部分またはそれよりも狭い範囲に開口が設けられたマスクを載置し、樹脂充填材を塗布することにより、導体回路非形成部に樹脂充填材の層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項3】 少なくとも下記した(a)～(e)の工程を経て、スルーホールおよび導体回路が形成された絶縁性基板上に樹脂絶縁層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

(a) 前記スルーホールに樹脂充填材を充填し、乾燥する工程、(b) 請求項1または請求項2記載の方法を用いて絶縁性基板上に樹脂充填材の層を形成する工程、

(c) 前記(b)工程で形成した樹脂充填材の層を乾燥する工程、(d) 乾燥した樹脂充填材の層を研磨する工程、および(e) 研磨後の樹脂充填材の層を硬化する工程

【請求項4】 前記(d)の工程の前または後において、エッチングにより導体回路の粗化面を平坦化する請求項3に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項5】 絶縁性基板を構成する絶縁層の厚みは、0.5～1.5mmである請求項1、2、3または4に記載のプリント配線板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スルーホールおよび下層導体回路を有する平坦な基板を形成することができるプリント配線板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 いわゆる多層ビルドアップ配線基板と呼ばれる多層プリント配線板は、セミアディティブ法等により製造されており、コアと呼ばれる0.5～1.5mm程度のガラスクロス等で補強された樹脂基板の上に、銅等による導体回路と層間樹脂絶縁層とを交互に積層することにより作製される。この多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層を介した導体回路間の接続は、ビアホールにより行われている。

【0003】 従来、ビルドアップ多層プリント配線板は、例えば、特開平9-130050号公報等に記載された方法により製造されている。すなわち、まず、銅箔が貼り付けられた銅貼積層板に貫通孔を形成し、続いて

無電解銅めっき処理を施すことによりスルーホールを形成する。続いて、基板の表面をフォトリソグラフィーの手法を用いて導体パターン状にエッチング処理して導体回路を形成する。次に、形成された導体回路の表面に、無電解めっきやエッチング等により粗化層を形成し、その粗化層の上に絶縁樹脂の層を形成した後、露光、現像処理を行ってビアホール用開口を形成し、その後、UV硬化、本硬化を経て層間樹脂絶縁層を形成する。さらに、層間樹脂絶縁層に酸や酸化剤などにより粗化処理を施した後、薄い無電解めっき膜を形成し、この無電解めっき膜上にめっきレジストを形成した後、電解めっきにより厚付けを行い、めっきレジスト剥離後にエッチングを行って導体回路を形成する。これを繰り返すことにより、ビルドアップ多層プリント配線板が得られる。

【0004】 このような多層プリント配線板において、銅貼基板をエッチングすることにより導体回路を形成すると、基板上に凹凸が形成される。また、スルーホールが形成された直後の基板では、基板内に多数の貫通孔が存在することになる。従って、このままの状態の基板上に層間樹脂絶縁層を形成しようとすると、これら基板表面の凹凸や貫通孔のために、形成される層間樹脂絶縁層も凹凸が激しくなり、層間樹脂絶縁層に形成するビアホールや接続パッドが変形し、接続不良等を引き起こす可能性がある。そこで、通常は、導体回路が形成された基板の表面を平坦化するために、樹脂充填材をスルーホールや導体回路の非形成部に充填することが行われている。

【0005】 特開平9-191178号公報には、樹脂充填材をスルーホールや導体回路の非形成部に充填する方法が開示されている。この方法によると、スルーホールおよび導体回路が形成された基板に、樹脂充填材を塗布して樹脂充填材の層を形成した後、乾燥させることにより半硬化状態とし、続いて、表面を研磨することによりスルーホールのランド部分および導体回路（以下、スルーホールのランド部分も含めた導体層を導体回路ともいう）を露出させ、基板全体を平坦化する。この後、平坦化された基板上に層間樹脂絶縁層を形成することにより、導体回路の接続性および信頼性に優れた多層プリント配線板が得られるとされている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この方法では、樹脂充填材を基板の全面に塗布し、半硬化させた後に研磨を行っており、硬化の程度が不十分な場合には、研磨時の樹脂屑、銅片、研磨石等の異物が樹脂充填材の層に刺さり、その上に層間樹脂絶縁層を形成しても、これらの異物が起点になって剥離が発生したり、半硬化のために樹脂が取れてしまい局部的に基板が平坦にならない部分が発生したりして、導体回路の接続性や信頼性に大きな影響を与えてしまう。

【0007】 また、基板の全面が樹脂充填材で覆われて

いるため、研磨を行っても、導体回路が完全に露出していない場合があり、この場合には、接続不良が発生する。さらに、導体回路を完全に露出させようとして、再度、研磨を行うと、導体回路の一部が薄くなりすぎたり、完全になくなってしまふという不都合も発生する。

【0008】本発明は、上述の問題を解決するためになされたものであり、その目的は、スルーホールおよび導体回路を有する平滑な基板を形成することができ、その結果、その上に層間樹脂絶縁層や上層導体回路を形成することにより、接続性及び信頼性に優れたプリント配線板とすることができるプリント配線板の製造方法を提案することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、以下に示す内容を要旨構成とする発明に到達した。即ち、第一の本発明のプリント配線板の製造方法は、スルーホールおよび導体回路が形成され、上記スルーホールに樹脂充填材が充填された絶縁性基板上に、導体回路非形成部および導体回路外縁部と重なる部分に開口が設けられたマスクを載置し、樹脂充填材を塗布することにより、導体回路非形成部および導体回路の外縁部に樹脂充填材の層を形成することを特徴とする。

【0010】また、第二の本発明のプリント配線板の製造方法は、スルーホールおよび導体回路が形成され、上記スルーホールに樹脂充填材が充填された絶縁性基板上に、導体回路非形成部と重なる部分またはそれよりも狭い範囲に開口が設けられたマスクを載置し、樹脂充填材を塗布することにより、導体回路非形成部に樹脂充填材の層を形成することを特徴とする。

【0011】上記プリント配線板の製造方法において、具体的には、少なくとも下記した(a)～(e)の工程を経て、スルーホールおよび導体回路が形成された絶縁性基板上に樹脂絶縁層を形成する。

(a) 上記スルーホールに樹脂充填材を充填し、乾燥する工程、(b) 上記第一または第二の本発明のプリント配線板の製造方法を用いて絶縁性基板上に樹脂充填材の層を形成する工程、(c) 上記(b)工程で形成した樹脂充填材の層を乾燥する工程、(d) 乾燥した樹脂充填材の層を研磨する工程、および(e) 研磨後の樹脂充填材の層を硬化する工程

【0012】上記プリント配線板の製造方法においては、上記(d)の工程の前または後において、エッチングにより導体回路の粗化面を平坦化することが好ましい。また、絶縁性基板を構成する絶縁層の厚みは、0.5～1.5mmであることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】第一の本発明のプリント配線板の製造方法は、スルーホールおよび導体回路が形成され、上記スルーホールに樹脂充填材が充填された絶縁性基板

上に、導体回路非形成部および導体回路外縁部と重なる部分に開口が設けられたマスクを載置し、樹脂充填材を塗布することにより、導体回路非形成部および導体回路の外縁部に樹脂充填材の層を形成することを特徴とする。

【0014】第二の本発明のプリント配線板の製造方法は、スルーホールおよび導体回路が形成され、上記スルーホールに樹脂充填材が充填された絶縁性基板上に、導体回路非形成部と重なる部分またはそれよりも狭い範囲に開口が設けられたマスクを載置し、樹脂充填材を塗布することにより、導体回路非形成部に樹脂充填材の層を形成することを特徴とする。

【0015】上記第一および第二の本発明のプリント配線板の製造方法においては、最初にスルーホールに樹脂充填材を充填するので、スルーホール充填に適した粘度の樹脂充填材を用いて確実にスルーホールを充填することができるため、スルーホールの未充填がなくなり、樹脂充填材の層が平坦化される。

【0016】また、絶縁性基板の全体に樹脂充填材を塗布する場合に比べ、樹脂充填材の層を形成する面積が小さいため、乾燥時に熱が樹脂充填材の層の全体に行き渡り、充分に半硬化され、半硬化の不充分さに起因する樹脂充填材の層の剥離や、研磨時に異物が突き刺さることなどに起因する層間樹脂絶縁層の剥離を防止することができる。

【0017】また、樹脂充填材を充填した後も、導体回路の大部分は露出しているため、樹脂充填材の研磨残りにより導体回路の未露出も発生しにくく、これに伴いその上に形成する上層導体回路との接続不良を防止することができる。

【0018】さらに、上記(a)～(e)の工程を経て製造された基板は、平坦化されているため、その上に形成する上層導体回路の反りや層間樹脂絶縁層の剥離は発生せず、プリント配線板の接続性及び信頼性を確保することができる。

【0019】特に、上記第二の本発明においては、導体回路上に樹脂充填材の層が全く形成されないため、導体回路の未露出はなくなり、その上に形成する上層導体回路との接続不良をより確実に防止することができる。また、樹脂充填材の層の高さを導体回路の高さと同じにすることができれば、樹脂充填材の層の研磨工程を省略することができる。

【0020】(1) 上記第一の本発明のプリント配線板の製造方法においては、まず、スルーホールおよび導体回路が形成された絶縁性基板の上記スルーホールに樹脂充填材を充填する。

【0021】絶縁性基板としては、樹脂基板が望ましく、具体的には、例えば、ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、ビスマレイミドトリアジン樹脂基板、フッ素樹脂基板、セラミック基板、銅貼覆層板などが挙げら

れる。本発明では、この絶縁性基板にドリル等で貫通孔を設け、該貫通孔の壁面および銅箔表面に無電解めっきを施して表面導電膜およびスルーホールを形成する。無電解めっきとしては銅めっきが好ましい。また、絶縁性基板を構成する絶縁層の厚みは、0.5～1.5mmであることが好ましい。絶縁層の厚みが0.5mm未満であると、熱履歴により反りが発生しやすく、厚みが1.5mmを超えると、熱履歴による反りは発生しにくい  
10 が、プリント配線板が厚くなりすぎ、経済的でない。本発明の製造方法は、絶縁層の厚みが0.8mm以上と厚く、スルーホール内への樹脂充填材の充填と基板上への樹脂充填材の層の形成とを同時に行うことが困難である場合に  
15 より有効であり、厚みが1.1mm以上である場合にさらに有効である。

【0022】この無電解めっきの後、通常、スルーホール内壁および電解めっき膜表面の粗化処理を行う。粗化処理方法としては、例えば、黒化（酸化）還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液によるスプレー処理、Cu-Ni-P針状合金めっきによる処理などが挙げられる。なお、場合によっては、粗化面を形成した基板の  
20 余分な成分（水分、溶剤分など）を除去するための熱処理を行ってもよい。

【0023】この後、無電解めっきが施された基板上に導体回路形状のエッチングレジストを形成し、エッチングを行うことにより導体回路を形成し、上記スルーホール内に樹脂充填材を充填する。

【0024】樹脂充填材は、樹脂成分、硬化成分および他の添加成分から構成されていることが望ましい。また、この樹脂充填材は、23±1℃における粘度が30～100Pa・s程度になるように調整しておくことが  
30 好ましい。

【0025】上記樹脂成分としては、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の原料モノマーが挙げられる。

【0026】上記硬化成分としては、イミダゾール硬化剤が望ましい。イミダゾール硬化剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールなどが挙げられる。  
40

【0027】なかでも、25℃で液状のイミダゾール硬化剤を用いることが望ましい。このような硬化剤としては、例えば、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-エチルイミダゾールなどが挙げられる。上記イミダゾール硬化剤の樹脂充填材中の含有量は、1～10重量%であることが望ましい。

【0028】上記他の添加成分としては、シリカ、アル

ミナ、ムライト、ジルコニアなどの無機粒子およびレベリング剤などが挙げられる。上記無機粒子の平均粒子径は、0.1～5.0μmであることが望ましく、その配合量は、ビスフェノール型エポキシ樹脂に対して、重量比で1.0～2.0倍程度であることが望ましい。上記レベリング剤としては、例えば、サンノブコ製のベレノールS4などが挙げられる。

【0029】スルーホール内の樹脂充填材の充填は、上記スルーホールと重なる部分が開口したマスクを絶縁性基板上に載置し、樹脂充填材を保持したスキージをマスク上で移動させ、マスクの開口部分から樹脂充填材をスルーホール内に押し込むことにより行う。このときに用いるスキージは、一般的にプリント配線板の製造に使用されるものであればよく、その材質、硬度等は特に限定されないが、これらのなかでは、硬度50～90°のものが好ましい。上記特性を有するゴムとしては、例えば、ポリウレタンなどが挙げられる。

【0030】上記硬度とは、JIS K 6301に規定するA型硬度計で測定したときの硬度をいう。硬度50～90°のものが好ましいのは、マスクの開口内へ樹脂充填材を充填させやすく、繰り返し使用してもスキージのへたりがなからである。スルーホール内に充填した樹脂充填材は、乾燥させて半硬化状態にしてもよいが、乾燥させないで引き続き導体回路間に樹脂充填材を塗布してもよい。

【0031】(2) 上記工程の後、導体回路非形成部および導体回路外縁部と重なる部分に開口が設けられたマスクを載置し、樹脂充填材を塗布することにより、導体回路非形成部および導体回路の外縁部に樹脂充填材の層を形成する。

【0032】このとき、樹脂充填材の組成は、粘度調整成分の量を除いて、スルーホールを充填したものと同一であることが好ましい。これは、線膨張係数などが同一のほうが硬化や様々な熱履歴による影響を最小限にするための対策をとりやすいからである。なお、導体回路の金属層の厚み、充填面積、塗布する温度、湿度などによっては、粘度を適時変更してもよいが、この場合も同様に固形分の組成は、変更しない方が好ましい。塗布方法は、スルーホール充填内の樹脂充填材の充填と同じ方法でよい。

【0033】次に、スルーホール内、導体回路非形成部、および、導体回路の外縁部に形成した樹脂充填材の層を乾燥させて、半硬化状態（60～70%程度の硬化状態）にする。樹脂充填材の層を半硬化状態にするのは、樹脂充填材を完全に硬化させると、研磨を行うことが困難となり、その一方、半硬化が不十分であると、研磨時に、異物が樹脂充填材の層に刺さったりして層間絶縁層が膨れたり、樹脂充填材の層が剥がれるといったことを引き起こす可能性があるからである。乾燥は、例えば、100℃/20分の条件で行う。また、最初は、低

い温度で加熱し、序々に高い温度に上げていくステップ硬化を行ってもよい。

【0034】(3) 通常、上記したように、スルーホール内を樹脂充填材で充填し、片面の導体回路非形成部および導体回路の外縁部に樹脂充填材の層を形成した後半硬化を行い、続いて表面も同様に、樹脂充填材の層を形成し、半硬化させる。

【0035】(4) 上記工程を経て形成した樹脂充填材の層は、導体回路の高さよりも高くなっている部分が多いので、研磨を行い、樹脂充填材の層を研削するとともに、導体回路の上部も研削し、基板の両主面を平坦化する。上記研磨は、研磨紙を用いるベルトサンダー、研磨剤を用いるバフ研磨、ジェットスクラブなどによって行われる。これらのなかでは、特にベルトサンダーなどの研磨紙を用いる方法が望ましい。半硬化状態の樹脂充填材の層を研磨剤などで研磨すると、剥離の原因となる場合があるからである。なお、研磨紙の材質、素材、番手などは特に限定されない。

【0036】この後、必要に応じて、研磨工程の前後で導体回路表面に形成された粗化面をエッチングによって除去してもよい。それにより、スルーホールのランド部分および導体回路表面を平滑化することができる。

【0037】(5) この後、樹脂充填材の層を完全硬化する。硬化は、温度50～250℃の間で行うのが望ましい。その硬化条件の一例としては、100℃で1時間加熱した後、150℃で1時間加熱する方法が挙げられる。必要に応じて、順次低い温度から高い温度と温度を変化させて硬化させるステップ硬化を行ってもよい。

【0038】(6) この後、導体回路の粗化処理を行う。粗化処理方法としては、例えば、黒化（酸化）－還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液によるスプレー処理、Cu-Ni-P合金めっきによる処理などが挙げられる。

【0039】(7) この後、粗化処理がされた導体回路上に層間絶縁層を設ける。層間樹脂絶縁層の材料としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の一部を感光化した樹脂またはこれらの複合樹脂を使用することができる。層間絶縁層は、未硬化の樹脂を塗布して形成してもよく、また、未硬化の樹脂フィルムを熱圧着して形成してもよい。さらに、未硬化の樹脂フィルムの片面に銅箔などの金属層が形成された樹脂フィルムを貼付してもよい。このような樹脂フィルムを使用する場合は、バリアホール形成部分の金属層をエッチングした後、レーザ光を照射して開口を設ける。金属層が形成された樹脂フィルムとしては、樹脂付き銅箔などを使用することができる。

【0040】上記層間絶縁層を形成する際に、無電解めっき用接着剤層を使用することができる。この無電解めっき用接着剤は、硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の

未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蛸つば状のアンカーからなる粗化面を形成できるからである。

【0041】上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された上記耐熱性樹脂粒子としては、(a) 平均粒径が10μm以下の耐熱性樹脂粉末、(b) 平均粒径が2μm以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、(c) 平均粒径が2～10μmの耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が2μm以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、(d) 平均粒径が2～10μmの耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が2μm以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、(e) 平均粒径が0.1～0.8μmの耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が0.8μmを超え、2μm未満の耐熱性樹脂粉末との混合物、(f) 平均粒径が0.1～1.0μmの耐熱性粉末樹脂粉末を用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成することができるからである。

【0042】酸処理等により形成する粗化面の深さは、 $R_{max}=0.01\sim20\mu m$ が望ましい。導体回路との密着性を確保するためである。特にセミアディティブ法では、0.1～5μmが望ましい。密着性を確保しつつ、無電解めっき膜を除去することができるからである。上記酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂としては、「熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」または「感光性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」などが望ましい。前者については耐熱性が高く、後者についてはバリアホール用の開口をフォトリソグラフィにより形成できるからである。

【0043】上記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂などを使用することができる。また、感光化した樹脂としては、メタクリル酸やアクリル酸などと熱硬化基をアクリル化反応させたものが挙げられる。特にエポキシ樹脂をアクリレート化したものが最適である。エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、などのノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変成した脂環式エポキシ樹脂などを使用することができる。

【0044】熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルフォン(PES)、ポリスルフォン(PSF)、ポリフェニレンスルフォン(PPS)、ポリフェニレンサルファイド(PPEs)、ポリフェニルエーテル(PPE)、ポリエーテルイミド(PI)、フッ素樹脂などを使用することができる。熱硬化性樹脂(感光性樹脂)と熱可塑性樹脂の混合割合は、熱硬化性樹脂(感光性樹脂)/熱可塑性樹脂=95/5～50/50が望ましい。耐熱性を損なうことなく、高い靱性値を確保できるからである。



【0045】上記耐熱性樹脂粒子の混合重量比は、耐熱性樹脂マトリックスの固形分に対して5～50重量%が望ましく、10～40重量%がさらに望ましい。耐熱性樹脂粒子は、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂）、エポキシ樹脂などが望ましい。

【0046】(8) 次に、層間絶縁樹脂層を硬化する一方で、その層間樹脂樹脂層にはバイアホール形成用の開口を設ける。層間絶縁樹脂層の開口は、無電解めっき用接着剤の樹脂マトリックスが熱硬化樹脂である場合は、レーザー光や酸素プラズマ等を用いて行い、感光性樹脂である場合には、露光現像処理にて行う。なお、露光現像処理は、バイアホール形成のための円パターンが描画されたフォトマスク（ガラス基板がよい）を、円パターン側を感光性の層間樹脂絶縁層の上に密着させて載置した後、露光し、現像処理液に浸漬するか、現像処理液をスプレーすることにより行う。

【0047】(9) 次に、バイアホール用開口を設けた層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）の表面を粗化する。通常、粗化は、無電解めっき用接着剤層の表面に存在する耐熱性樹脂粒子を酸又は酸化剤で溶解除去することにより行う。上記酸処理を行う際には、リン酸、塩酸、硫酸、又は蟻酸や酢酸などの有機酸を用いることができ、特に有機酸を用いるのが望ましい。粗化処理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させるにいくからである。上記酸化処理は、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム等）を用いることが望ましい。(10)次に、粗化した層間絶縁樹脂上の全面に薄付けの無電解めっき膜を形成する。この無電解めっき膜は、無電解銅めっきがよく、その厚みは、1～5  $\mu$ m、より望ましくは2～3  $\mu$ mである。

【0048】(11)さらに、この上にめっきレジストを配設する。めっきレジストとしては、市販の感光性ドライフィルムや液状レジストを使用することができる。そして、感光性ドライフィルムを貼り付けたり、液状レジストを塗布した後、紫外線露光処理を行い、アルカリ水溶液で現像処理する。

【0049】(12)ついで、上記処理を行った基板を電気めっき液に浸漬した後、無電解めっき層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとして直流電気めっきを行い、バイアホール用開口をめっき充填するとともに、上層導体回路を形成する。

【0050】(13)ついで、めっきレジストを強アルカリ水溶液で剥離した後にエッチングを行い、無電解めっき層を除去することにより、上層導体回路およびバイアホールを独立パターンとする。上記エッチング液としては、硫酸／過酸化水素水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩の水溶液が使用される。

【0051】(14)この後、必要により、(6)～(13)の工程を繰り返し、最後にソルダーレジスト層およびハンダ

バンプ等を形成することにより、プリント配線板の製造を終了する。なお、以下の方法は、セミアディティブ法によるものであるが、フルアディティブ法を採用してもよい。

【0052】第二の本発明のプリント配線板の製造方法においては、上記(2)の工程において、導体回路非形成部と重なる部分またはそれよりも狭い範囲に開口が設けられたマスクを載置し、樹脂充填材を塗布することにより、導体回路非形成部に樹脂充填材の層を形成する以外は、上記第一の本発明のプリント配線板の製造方法と全く同様の方法により、プリント配線板を製造する。

【0053】導体回路との間に隙間があくように、導体回路非形成部のより狭い領域に樹脂充填材の層を形成した場合には、その後、例えば、樹脂充填材の層が広がるような条件で加熱を行い、導体回路の隙間がなくなるようにする。

【0054】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1)

A. 無電解めっき用接着剤の調製（上層用接着剤）

1)クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量：2500）の25%アクリル化物を80重量%の濃度でジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）に溶解させた樹脂液35重量部、感光性モノマー（東亜合成社製、アロニックスM315）3.15重量部、消泡剤（サンノブコ社製 S-65）0.5重量部およびN-メチルピロリドン（NMP）3.6重量部を容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

2)ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成社製、ポリマーボール）の平均粒径1.0  $\mu$ mのもの7.2重量部および平均粒径0.5  $\mu$ mのもの3.09重量部を別の容器にとり、攪拌混合した後、さらにNMP30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、別の混合組成物を調製した。

3)イミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）2重量部、光重合開始剤（チバガイギー社製、イルガキュアー I-907）2重量部、光増感剤（日本化薬社製、DET-X-S）0.2重量部およびNMP1.5重量部をさらに別の容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。そして、1)、2)および3)で調製した混合組成物を混合することにより無電解めっき用接着剤を得た。

B. 無電解めっき用接着剤の調製（下層用接着剤）

1)クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量：2500）の25%アクリル化物を80重量%の濃度でジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）に溶解させた樹脂液35重量部、感光性モノ

ノマー（東亜合成社製、アロニックスM315）4重量部、消泡剤（サンノブコ社製 S-65）0.5重量部およびN-メチルピロリドン（NMP）3.6重量部を容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

【0058】2) ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、および、エポキシ樹脂粒子（三洋化成社製、ポリマーボール）の平均粒径0.5 $\mu$ mのもの14.49重量部を別の容器にとり、攪拌混合した後、さらにNMP 30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、別の混合組成物を調製した。

【0059】3) イミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）2重量部、光重合開始剤（チバガイギー社製、イルガキュアー I-907）2重量部、光増感剤（日本化薬社製、DET-X-S）0.2重量部およびNMP 1.5重量部をさらに別の容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。そして、1)、2)および3)で調製した混合組成物を混合することにより無電解めっき用接着剤を得た。

#### 【0060】C. 樹脂充填材の調製

1) ビスフェノールF型エポキシモノマー（油化シェル社製、分子量：310、YL983U）100重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径が1.6 $\mu$ mで、最大粒子の直径が15 $\mu$ m以下のSiO<sub>2</sub>球状粒子（アドマテックス社製、CRS 1101-CE）170重量部およびレベリング剤（サンノブコ社製 ベレノールS4）1.5重量部を容器にとり、攪拌混合することにより、その粘度が23 $\pm$ 1℃で40 $\sim$ 50 Pa $\cdot$ sの樹脂充填材を調製した。なお、硬化剤として、イミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）6.5重量部を用いた。

#### 【0061】D. プリント配線板の製造方法

(1)～(4)の工程について、図1(a)～(f)を参照しながら説明する。

(1) 厚さ1mmのガラスエポキシ樹脂またはBT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂からなる基板1の両面に18 $\mu$ mの銅箔8がラミネートされている銅貼積層板を出発材料とした（図1(a)参照）。まず、この銅貼積層板をドリル削孔し、無電解めっき処理を施し、パターン状にエッチングすることにより、基板1の両面に下層導体回路4とスルーホール9を形成した。このときの、平均のスルーホールの長さは、1.2mmであった。

【0062】(2) スルーホール9および下層導体回路4を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、NaOH（10g/l）、NaClO<sub>2</sub>（40g/l）、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>（6g/l）を含む水溶液を黒化浴（酸化浴）とする黒化処理、および、NaOH（10g/l）、NaBH<sub>4</sub>（6g/l）を含む水溶液を還元浴とする還元処理を行い、そのスルーホール9を含む下層導体回路4の全表面に粗化面4a、9aを形成した（図1(b)参照）。

【0063】(3) 上記Cに記載した樹脂充填材を調製した後、下記の方法により調製後24時間以内に、スルーホール9内、および、基板1の片面の導体回路非形成部と導体回路4の外縁部とに樹脂充填材10の層を形成した。すなわち、スルーホール9と重なる部分が開口したマスクを基板上に載置し、硬度80°のゴム製スキージを用いてスルーホール内に樹脂充填材を押し込んで充填し、100℃、20分の条件で乾燥させた（図1(c)参照）。次に、導体回路非形成部および導体回路4の外縁部と重なる部分が開口したマスクを基板上に載置し、硬度80°のゴム製スキージを用いて導体回路非形成部および導体回路4の外縁部に樹脂充填材10の層を形成し、100℃、20分の条件で乾燥させた（図1(d)参照）。なお、上記硬度は、古里精機製作所製のHARDNESS TESTER（A型硬度計）を用い、JIS K 6301に準じた方法により測定した。次に、残された基板の片面の導体回路非形成部および導体回路4の外縁部へも樹脂充填材10の層を形成した（図1(e)参照）。

【0064】(4) 上記(3)の処理を終えた基板の片面を、#600のベルト研磨紙（三共理化学社製）を用いたベルトサンダー研磨により、導体回路外縁部に形成された樹脂充填材10の層や導体回路非形成部に形成された樹脂充填材10の層の上部を研磨し、ついで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。なお、必要に応じて、研磨の前後にエッチングを行い、スルーホール9のランド9aおよび下層導体回路4に形成された粗化面4aを平坦化してもよい。この後、100℃で1時間、150℃で1時間の加熱処理を行い、樹脂充填材の層を完全に硬化させた。

【0065】このようにして、スルーホール9や導体回路非形成部に形成された樹脂充填材10の表層部および下層導体回路4の表面を平坦化し、樹脂充填材10と下層導体回路4の側面4aとが粗化面を介して強固に密着し、またスルーホール9の内壁面9aと樹脂充填材10とが粗化面を介して強固に密着した絶縁性基板を得た（図1(f)参照）。

【0066】(5) 次に、基板をアルカリ脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸とからなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した。

【0067】次に、硫酸銅（3.9 $\times$ 10<sup>-2</sup>mol/l）、硫酸ニッケル（3.8 $\times$ 10<sup>-3</sup>mol/l）、クエン酸ナトリウム（7.8 $\times$ 10<sup>-3</sup>mol/l）、次亜リン酸ナトリウム（2.3 $\times$ 10<sup>-1</sup>mol/l）、界面活性剤（日信化学工業社製、サーフィノール465）（1.0g/l）を含む水溶液からなるpH=9の無電解めっき浴に基板を浸漬し、浸漬1分後に、4秒あたりに1回の割合で縦および横方向に振動させて、下層導



体回路およびスルーホールランドの表面に、Cu-Ni-Pからなる針状合金の粗化層を設けた。さらに、ホウフ化スズ ( $0.1 \text{ mol/l}$ )、チオ尿素 ( $1.0 \text{ mol/l}$ ) を含む温度  $35^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=1.2$  のめっき浴を用い、Cu-Sn置換反応させ、粗化層の表面に厚さ  $0.3 \mu\text{m}$  のSn層を設けた。

【0068】(6) 基板の両面に、上記Bにおいて記載した下層用の無電解めっき用接着剤 (粘度:  $1.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) を調製後24時間以内にロールコートを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、 $60^\circ\text{C}$  で30分の乾燥を行った。次いで、上記Aにおいて記載した上層用の無電解めっき用接着剤 (粘度:  $7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) を調製後24時間以内にロールコートを用いて塗布し、同様に水平状態で20分間放置してから、 $60^\circ\text{C}$  で30分の乾燥を行い、厚さ  $3.5 \mu\text{m}$  の無電解めっき用接着剤の層を形成した。

【0069】(7) 上記(6) で無電解めっき用接着剤の層を形成した基板の両面に、直径  $85 \mu\text{m}$  の黒円が印刷されたフォトリソマスクフィルムを密着させ、超高压水銀灯により  $500 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  強度で露光した後、DMDG溶液でスプレー現像した。この後、さらに、この基板を超高压水銀灯により  $3000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  強度で露光し、 $100^\circ\text{C}$  で1時間、 $120^\circ\text{C}$  で1時間、 $150^\circ\text{C}$  で3時間の加熱処理を施し、フォトリソマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた直径  $85 \mu\text{m}$  のバイアホール用開口を有する厚さ  $3.5 \mu\text{m}$  の層間樹脂絶縁層を形成した。なお、バイアホールとなる開口には、スズめっき層を部分的に露出させた。

【0070】(8) バイアホール用開口を形成した基板を、クロム酸水溶液 ( $7500 \text{ g/l}$ ) に19分間浸漬し、層間樹脂絶縁層の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去してその表面を粗化し、粗化面を得た。その後、中和溶液 (シブレイ社製) に浸漬してから水洗いした。さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒 (アトテック社製) を付与することにより、層間絶縁材層の表面およびバイアホール用開口の内壁面に触媒核を付着させた。

【0071】(9) 次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ  $0.6 \sim 1.2 \mu\text{m}$  の無電解銅めっき膜を形成した。

〔無電解めっき水溶液〕

EDTA	$0.08 \text{ mol/l}$
硫酸銅	$0.03 \text{ mol/l}$
HCHO	$0.05 \text{ mol/l}$
NaOH	$0.05 \text{ mol/l}$
$\alpha$ 、 $\alpha'$ -ピビリジル	$80 \text{ mg/l}$
PEG	$0.10 \text{ g/l}$

(ポリエチレングリコール)

〔無電解めっき条件〕  $65^\circ\text{C}$  の液温度で20分

【0072】(10) 市販の感光性ドライフィルムを無電解

銅めっき膜に貼り付け、マスクを載置して、 $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  で露光し、 $0.8\%$  炭酸ナトリウム水溶液で現像処理することにより、厚さ  $15 \mu\text{m}$  のめっきレジストを設けた。

【0073】(11) ついで、レジスト非形成部に以下の条件で電気めっきを施し、厚さ  $15 \mu\text{m}$  の電気めっき膜を形成した。

〔電気めっき水溶液〕

硫酸	$2.24 \text{ mol/l}$
硫酸銅	$0.26 \text{ mol/l}$
添加剤	$19.5 \text{ ml/l}$

(アトテックジャパン社製、カバラシドHL)

〔電気めっき条件〕

電流密度	$1 \text{ A}/\text{dm}^2$
時間	65 分
温度	$22 \pm 2^\circ\text{C}$

【0074】(12) さらにめっきレジストを  $5\%$  KOH水溶液で剥離除去した後、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、独立の上層導体回路とした。

【0075】(13) 導体回路を形成した基板に対し、上記(5)と同様の処理を行い、導体回路の表面に厚さ  $2 \mu\text{m}$  のCu-Ni-Pからなる合金粗化層を形成した。

(14) 上記(5)~(13)の工程を、繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成し、この後、ソルダーレジスト層およびハンダバンプを形成することにより多層プリント配線板を得た。図2は、完成後のプリント配線板を模式的に示した断面図であり、2(2a、2b)は層間樹脂絶縁層、5は上層導体回路、7はバイアホール、11は粗化層、14はソルダーレジスト層、15はニッケルめっき膜、16は金めっき膜、17はハンダバンプを示す。なお、図2は、上層導体回路5を1層だけ形成した場合を示している。

【0076】(比較例1) スルーホール、導体回路非形成部および導体回路外縁部と重なる部分が開口したマスクを基板上に載置し、硬度  $80^\circ$  のゴム製スキージを用い、一度にスルーホール、導体回路非形成部および導体回路外縁部に樹脂充填材の層を形成し、乾燥させたほかは、実施例1と同様にして、プリント配線板を得た。

【0077】(比較例2) 従来の方法を用い、(3)の工程で導体回路が形成された基板の全面に、樹脂充填材の層を形成したほかは、実施例1と同様にして、プリント配線板を得た。以上、実施例1および比較例1~2で得られた多層プリント配線板について、導体回路上の樹脂残りの有無および異物の付着の有無を目視により判断した。また、ハンダバンプを形成した後、基板の両面のハンダバンプに導通検査用の端子を接触させ、ハンダバンプ間における導通の有無を測定した。さらに、 $125^\circ\text{C}$  で3分、 $-55^\circ\text{C}$  で3分の条件によるヒートサイクル試験を1000回実施した後、プリント配線板を切断し、

1000倍の光学顕微鏡を用いて断面を観察し、層間樹脂絶縁層の剥離や導体回路の破壊の有無を調べた。その結果を下記の表1に示した。

\*【0078】

【表1】

\*

	導体回路上の樹脂残りの有無	樹脂充填材への異物の付着	導通試験(断線の有無)	ヒートサイクル試験後の状態	
				層間樹脂絶縁層の剥離	導体回路の破壊
実施例1	無 発生率: 0%	無	無	無	無
比較例1	有 発生率: 0.1%	有	無	有 発生率: 0.05%	有 (剥離した部分の上部)
比較例2	有 発生率: 0.1%	有	無	有 発生率: 0.05%	有 (剥離した部分の上部)

【0079】上記表1に示した結果より明らかなように、実施例1においては、いずれの評価項目も良好であるのに対し、比較例1～2では、樹脂残りや異物の付着が観察され、層間樹脂絶縁層や導体回路の剥離が発生している。

【0080】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、スルーホールおよび導体回路を有する平滑な基板を形成することができ、その上に層間樹脂絶縁層や上層導体回路を形成することにより、接続性及び信頼性に優れたプリント配線板とすることができるプリント配線板の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

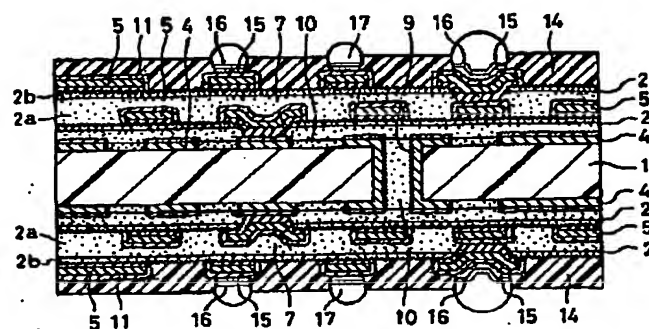
【図1】(a)～(e)は、本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図2】本発明のプリント配線板の一例を模式的に示す断面図である。

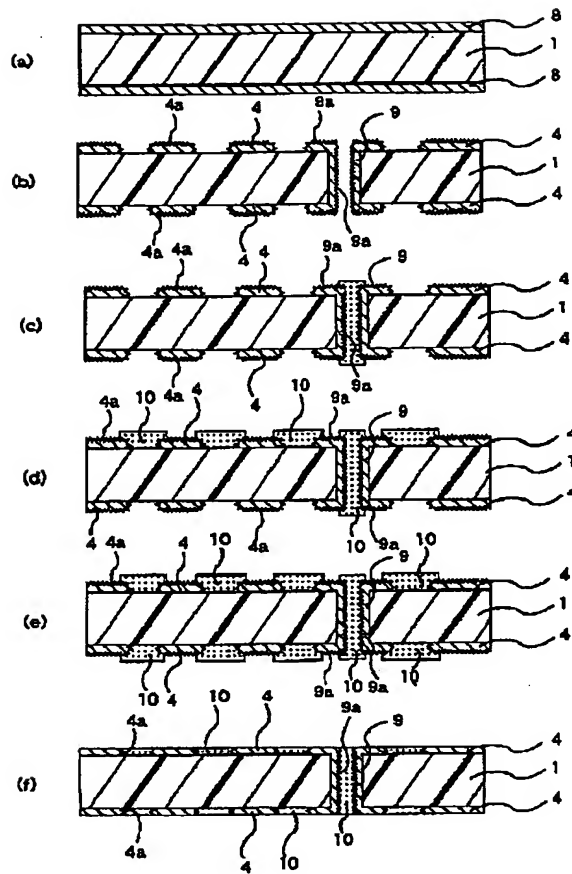
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）
- 4 下層導体回路
- 4a 粗化面
- 5 上層導体回路
- 7 パイアホール
- 8 銅箔
- 9 スルーホール
- 9a 粗化面
- 10 樹脂充填材
- 11 粗化層
- 14 ソルダーレジスト層
- 15 ニッケルめっき膜
- 16 金めっき膜
- 17 ハンダバンプ

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 宏徳  
 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ  
 ン株式会社大垣北工場内  
 (72)発明者 石谷 嘉史  
 岐阜県大垣市木戸町905番地 イビデン株  
 式会社大垣工場内

Fターム(参考) 5E346 AA06 AA12 AA15 AA32 AA38  
 AA41 AA43 BB01 BB16 CC08  
 CC31 DD03 DD22 DD33 DD47  
 EE31 EE35 EE38 EE39 FF02  
 FF15 GG01 GG02 GG15 GG19  
 GG22 GG23 GG27 GG28 HH07  
 HH11